

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 11/00

C 07 C 7/08

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



11

# Offenlegungsschrift

27 24 365

21

Aktenzeichen:

P 27 24 365.8-42

22

Anmeldetag:

28. 5. 77

33

Offenlegungstag:

30. 11. 78

31

Unionspriorität:

22 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zum Trennen eines C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisches durch  
extraktive Destillation

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

Stockburger, Dieter, Dipl.-Ing. Dr., 6718 Grünstadt;  
Volkamer, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal;  
Bender, Detlef, Dipl.-Ing. Dr., 6706 Wachenheim;  
Schneider, Klaus-Jürgen, Dipl.-Ing. Dr., 6730 Neustadt;  
Schwentker, Harald, Dipl.-Chem. Dr., 6714 Weisenheim;  
Wagner, Ulrich, Dipl.-Phys. Dr., 6703 Limburgerhof;  
Weitz, Hans-Martin, Dipl.-Chem. Dr., 6702 Bad Dürkheim

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 27 24 365 A 1

DE 27 24 365 A 1

03703754 1A 10.90

● 11. 78 809 848/484

9/100

Unser Zeichen: O.Z. 32 615 Ste/Br  
6700 Ludwigshafen, 27.05.1977

## Patentansprüche

- 1.) Verfahren zum Trennen mit Hilfe eines selektiven Lösungsmittels eines  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisches, welches im selektiven Lösungsmittel leichter lösliche Kohlenwasserstoffe und im selektiven Lösungsmittel schwerer lösliche Kohlenwasserstoffe enthält, bei dem man das Kohlenwasserstoffgemisch in einer extraktiven Destillationszone in ein die schwerer löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltendes Kopfprodukt und einen die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe und selektives Lösungsmittel enthaltenden Extrakt auftrennt, den als Sumpfprodukt abgezogenen Extrakt einer Entspannungsverdampfung unterwirft und den sich dabei bildenden dampfförmigen Anteil des Extraktes in die extraktive Destillationszone zurückführt und die nach der Entspannungsverdampfung verbleibende flüssige Phase einer Lösungsmittelwiedergewinnungszone zuführt, in der die aus der Entspannungsverdampfung erhaltene flüssige Phase in ein die Kohlenwasserstoffe enthaltendes Produkt und als Sumpfprodukt in das von den Kohlenwasserstoffen befreite selektive Lösungsmittel aufgetrennt wird, das erhaltene selektive Lösungsmittel zur extraktiven Destillationszone zurückführt und das aus der Lösungsmittelwiedergewinnungszone erhaltene, die Kohlenwasserstoffe enthaltende Produkte teilweise oder gegebenenfalls ganz nach Druckerhöhung in einer Kompressionszone in die extraktive Destillationszone zurückführt, dadurch gekennzeichnet, daß der aus der extraktiven Destillationszone abgezogene Extrakt vor der Entspannungsverdampfung zunächst auf einen höheren Druck als der Druck in der extraktiven Destillationszone gebracht wird und danach der unter erhöhtem Druck stehende Extrakt in einer Wärmeaustauschzone im indirekten Wärmeaustausch mit dem aus der Lösungsmittelwiedergewinnungszone als Sumpfprodukt erhaltenen

809848/0484

- 2 -

2724365

selektiven Lösungsmittel erwärmt wird und der erwärmte Extrakt anschließend in der Entspannungsverdampfung auf einen Druck entspannt wird, der mindestens dem Druck in der extraktiven Destillationszone entspricht und höher liegt als der Druck in der Lösungsmittelwiedergewinnungszone.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es auf die Trennung eines 1,3-Butadien enthaltenden  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisches angewendet wird, welches gesättigte und einfach olefinisch ungesättigte  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe als im selektiven Lösungsmittel schwerer lösliche Kohlenwasserstoffe und 1,3-Butadien und gegebenenfalls höhere Acetylene und 1,2-Butadien als im selektiven Lösungsmittel leichter lösliche Kohlenwasserstoffe enthält.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es auf die Trennung eines Rohbutadiens angewendet wird, welches 1,3-Butadien als im selektiven Lösungsmittel schwerer löslichen Kohlenwasserstoff und höhere Acetylene und gegebenenfalls 1,2-Butadien als im selektiven Lösungsmittel leichter lösliche Kohlenwasserstoffe enthält.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohbutadien gemäß Anspruch 2 erhalten worden ist.
5. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck am Sumpf der extraktiven Destillationszone mindestens dem Druck am Kopf der extraktiven Destillationszone entspricht.
6. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombination von Wärmeaustauschzone und nachfolgender Entspannungsverdampfungszone mehrfach angewendet wird.

2724365

Verfahren zum Trennen eines  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisches durch extraktive Destillation

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Trennen durch extraktive Destillation mit Hilfe eines selektiven Lösungsmittels eines  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisches, welches im selektiven Lösungsmittel leichter und schwerer lösliche Kohlenwasserstoffe enthält.

Die extraktive Destillation ist ein bekanntes Verfahren zur Trennung von Gemischen, die durch übliche fraktionierte Destillation nicht leicht trennbar sind, z.B. wenn die zu trennenden Komponenten ein Azeotrop bilden oder geringe Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten besitzen. Bei der extraktiven Destillation wird in die Destillationskolonne eine solche Menge eines relativ schwer flüchtigen Lösungsmittels eingeführt, daß die Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der zu trennenden Komponenten erhöht werden und damit eine destillative Trennung ermöglicht wird. Typische Anwendungsbeispiele für die extraktive Destillation finden sich beispielsweise in C.S. Robinson et al "Elements of Fractional Distillation" 4. Auflage McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, (1959), Seite 291.

Aus der deutschen Auslegeschrift 1 519 726 ist es bekannt,  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemische, welche in einem selektiven Lösungsmittel leichter und schwerer lösliche Kohlenwasserstoffe enthalten, in der Weise in einer extraktiven Destillation, welche in mindestens 2 Stufen mit unterschiedlichen Drucken durchgeführt wird, zu trennen, daß der am Sumpf der extraktiven Destillationszone abgezogene Extrakt in einer Entspannungsverdampfung auf Drucke unterhalb des Druckes in der extraktiven Destillationszone entspannt wird und der sich bei der Entspannungsverdampfung bildende dampfförmige Anteil in die extraktive Destillationszone zurückgeführt wird.

809848/0484

2724365

Für die Rückführung der dampfförmigen Phase zur extraktiven Destillationszone ist zur Überwindung des Druckgefälles ein Kompressor erforderlich. Da bei der Entspannungsverdampfung mehr als 80 % der im Extrakt enthaltenen Kohlenwasserstoffe verdampft werden, wird für das bekannte Verfahren ein relativ großer Kompressor mit einem entsprechend hohen Verbrauch an elektrischer Energie benötigt.

Die vorliegende Erfindung soll nun eine Verbesserung der Arbeitsweise und Wirtschaftlichkeit der bekannten Verfahren bewirken.

Es wurde nun ein vorteilhaftes Verfahren gefunden zum Trennen mit Hilfe eines selektiven Lösungsmittels eines  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisches, welches im selektiven Lösungsmittel leichter lösliche Kohlenwasserstoffe und im selektiven Lösungsmittel schwerer lösliche Kohlenwasserstoffe enthält, bei dem man das Kohlenwasserstoffgemisch in einer extraktiven Destillationszone in ein die schwerer löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltendes Kopfprodukt und einen die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe und selektives Lösungsmittel enthaltenden Extrakt auftrennt, den als Sumpfprodukt abgezogenen Extrakt einer Entspannungsverdampfung unterwirft und den sich dabei bildenden dampfförmigen Anteil des Extraktes in die extraktive Destillationszone zurückführt und die nach der Entspannungsverdampfung verbleibende flüssige Phase einer Lösungsmittelwiedergewinnungszone zuführt, in der die aus der Entspannungsverdampfung erhaltene flüssige Phase in ein die Kohlenwasserstoffe enthaltendes Produkt und als Sumpfprodukt in das von den Kohlenwasserstoffen befreite selektive Lösungsmittel aufgetrennt wird, das erhaltene selektive Lösungsmittel zur extraktiven Destillationszone zurückführt und das aus der Lösungsmittelwiedergewinnungszone erhaltene, die Kohlenwasserstoffe enthaltende Produkte teilweise oder gegebenenfalls ganz nach Druckerhöhung in einer Kompressionszone in die extraktive Destillationszone zurückführt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß der aus der extraktiven Destillationszone abgezogene Extrakt vor der Entspannungsverdampfung zunächst auf einen höheren Druck

2724365

als der Druck in der extraktiven Destillationszone gebracht wird und danach der unter erhöhtem Druck stehende Extrakt in einer Wärmeaustauschzone im indirekten Wärmeaustausch mit dem aus der Lösungsmittelwiedergewinnungszone als Sumpfprodukt erhaltenen selektiven Lösungsmittel erwärmt wird und der erwärmte Extrakt anschließend in der Entspannungsverdampfung auf einen Druck entspannt wird, der mindestens dem Druck in der extraktiven Destillationszone entspricht und höher liegt als der Druck in der Lösungsmittelwiedergewinnungszone.

Nach dem neuen Verfahren werden erhebliche Einsparungen an elektrischer Energie erzielt. Außerdem kann nach dem neuen Verfahren die Anzahl der Kompressoren verringert bzw. ein wesentlich kleinerer Kompressor verwendet werden als nach dem bekannten Verfahren.

Aufgrund des hohen Gehaltes des Extraktes aus der extraktiven Destillationszone an Polymerbildnern wie 1,3-Butadien, Vinylacetylen, Äthylacetylen und 1,2-Butadien bestand ein erhebliches Vorurteil, den Extrakt auf hohe Drucke zu bringen und den unter hohem Druck stehenden Extrakt anschließend in der Wärmeaustauschzone vor der Entspannungsverdampfung auf relativ hohe Temperaturen zu erhitzen, da unter diesen Bedingungen eine erhebliche Polymerablagerung und Verschmutzung in den in der Wärmeaustauschzone verwendeten Wärmeaustauschern zu erwarten war. Es war daher überraschend, daß in den Wärmeaustauschern selbst bei mehrjährigen Laufzeiten keine Schwierigkeiten auftraten.

Das Verfahren der vorliegenden Anmeldung ist allgemein anwendbar zur Trennung von  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemischen, die verschieden ungesättigte Verbindungen enthalten. Bei derartigen Systemen ist die stärker gesättigte Verbindung die im selektiven Lösungsmittel schwerer lösliche Komponente und die weniger gesättigte Verbindung die im selektiven Lösungsmittel leichter lösliche Komponente. Bei Isomeren, wie z.B. einer acetylenischen Verbindung und einem Diolefin, ist die acetylenische Verbindung leichter löslich als das Diolefin.

809848/0484



2724365

Mit besonderem Vorteil wird das Verfahren nach der Erfindung zum Trennen eines 1,3-Butadien enthaltenden  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisches angewendet.

Solche  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemische werden z.B. als  $C_4$ -Fraktionen bei der Herstellung von Äthylen und/oder Propylen durch thermisches Spalten einer Petroleumfraktion, z.B. von verflüssigtem Petroleumgas (LPG), Leichtbenzin (Naphtha), Gasöl oder dgl. als Kohlenwasserstoff-Fraktion erhalten. Weiterhin werden solche  $C_4$ -Fraktionen bei der katalytischen Dehydrierung von n-Butan und/oder n-Buten erhalten. Die  $C_4$ -Fraktionen enthalten in der Regel Butane, n-Buten, Isobuten, 1,3-Butadien, Vinylacetylen, Äthylacetylen, 1,2-Butadien und gegebenenfalls geringe Mengen an  $C_5$ -Kohlenwasserstoffen, wobei der 1,3-Butadiengehalt im allgemeinen 10 bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise 20 bis 70 Gewichtsprozent, insbesondere 30 bis 60 Gewichtsprozent beträgt, während der Gehalt der  $C_4$ -Fraktionen an Vinylacetylenen, Äthylacetylen und 1,2-Butadien insgesamt 5 Gewichtsprozent im allgemeinen nicht übersteigt. Bei der erfindungsgemäßen extraktiven Destillation dieser  $C_4$ -Fraktionen werden im allgemeinen die gesättigten und einfach olefinisch ungesättigten  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe wie Butane, n-Buten und Isobuten als Kopfprodukt der extraktiven Destillationszone und 1,3-Butadien neben weiteren im selektiven Lösungsmittel leichter löslichen Kohlenwasserstoffen wie Vinylacetylen, Äthylacetylen und 1,2-Butadien als Produkt der Lösungsmittelwiedergewinnungszone erhalten. Dieses als Produkt der Lösungsmittelwiedergewinnungszone erhaltene Butadien wird in der Regel zur Gewinnung eines Reinstbutadiens noch weiteren Reinigungsoperationen unterworfen.

Weitere geeignete 1,3-Butadien enthaltende  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemische, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft getrennt werden, sind Rohbutadiene, die im allgemeinen mindestens 90 Gewichtsprozent, vorzugsweise mindestens 95 Gewichtsprozent, insbesondere mindestens 98 Gewichtsprozent 1,3-Butadien enthalten und daneben als Verunreinigungen im allgemeinen einen Gehalt

an höheren Acetylenen, wie Vinylacetylen und Äthylacetylen und höheren Allenen wie 1,2-Butadien aufweisen. Solche Rohbutadiene werden z.B. durch extraktive Destillation, beispielsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, von aus der thermischen Spaltung von Petroleumfraktionen oder bei der katalytischen Dehydrierung von n-Butan und/oder n-Buten erhaltenen  $C_4$ -Fraktionen gewonnen. Bei der Trennung eines solchen Rohbutadiens nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird 1,3-Butadien als im selektiven Lösungsmittel schwerer löslicher Kohlenwasserstoff als Kopfprodukt der extraktiven Destillationszone und die höheren Acetylene und zumindest ein Teil der höheren Allene als im selektiven Lösungsmittel leichter lösliche Kohlenwasserstoffe als Produkt der Lösungsmittelwiedergewinnungszone erhalten.

Als selektives Lösungsmittel kommen beispielsweise Carbonsäureamide wie Dimethylformamid, Diäthylformamid, Dimethylacetamid, Formylmorpholin sowie Acetonitril, Furfurol, N-Methylpyrrolidon, Butyrolacton, Aceton und ihre Mischungen mit Wasser in Betracht. Mit besonderem Vorteil wird N-Methylpyrrolidon als selektives Lösungsmittel verwendet.

Die extraktive Destillation kann in einer Kolonne durchgeführt werden. Bei großen Bodenzahlen z.B. bei Kolonnen mit mehr als 100 praktischen Böden kann es vorteilhaft sein, die extraktive Destillation in mehr als einer Kolonne, im allgemeinen in zwei Kolonnen auszuführen. Zweckmäßig wird man bei der Verwendung von zwei Kolonnen die oberhalb des Punktes, an dem das  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch in die extraktive Destillationszone eingeführt wird, liegende Absorptionsstufe in die erste Kolonne und die unterhalb des Einführungspunktes des Kohlenwasserstoffgemisches liegende Anreicherungsstufe in die zweite Kolonne verlegen, d.h. der Einführungspunkt für das Kohlenwasserstoffgemisch ist am Kopf der zweiten Kolonne oder vorzugsweise am Sumpf der ersten Kolonne. Vorzugsweise wird man zwischen Absorptionsstufe und Anreicherungsstufe keine Kompressionsstufe zwischenschalten, sondern solche Druckverhältnisse innerhalb der extraktiven Destillationszone aufrechterhalten, wie sie sich von selbst in der ex-



2724365

traktiven Destillationszone bei Fehlen von Kompressions- und/oder Druckminderungsstufen innerhalb der extraktiven Destillationszone einstellen, so daß der Druck am Boden der extraktiven Destillationszone entsprechend dem üblichen Druckverlust in den Kolonnen mindestens dem Druck am Kopf der extraktiven Destillationszone entspricht. In der Regel beträgt die Druckdifferenz zwischen Kopf und Boden der extraktiven Destillationszone 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,2 bis 2 bar.

Im allgemeinen wird man in der extraktiven Destillationszone Drucke zwischen 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 8 bar, insbesondere 3 bis 7 bar anwenden. Die Drucke im unteren Drittel der extraktiven Destillationszone, d.h. dem Bereich, der von den unteren Böden der extraktiven Destillationszone eingenommen wird, die etwa einem Drittel der Gesamtbodenzahl der extraktiven Destillationszone entsprechen, betragen in der Regel 1,5 bis 9, vorzugsweise 2,5 bis 8, insbesondere 3,5 bis 7 bar.

Der aus der extraktiven Destillationszone abgezogene Extrakt wird zunächst auf einen höheren Druck gebracht als der Druck in der extraktiven Destillationszone. Dies kann beispielsweise mit einer Flüssigkeitspumpe erfolgen. Im allgemeinen erfolgt diese Druckerhöhung im wesentlichen isotherm, d.h. es ergeben sich nur solche Temperaturänderungen, z.B. eine Temperaturerhöhung bis zu 1°C, die durch die zur Druckerhöhung führende Maßnahme, z.B. den Pumpvorgang, bedingt sind. Im allgemeinen wird man den Extrakt auf Drucke bringen, die 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 18, insbesondere 3 bis 15 bar über dem Druck in der extraktiven Destillationszone, insbesondere über dem Druck im unteren Drittel der extraktiven Destillationszone liegen.

Der unter erhöhtem Druck stehende Extrakt wird anschließend in einer Wärmeaustauschzone im indirekten Wärmeaustausch mit dem aus der Lösungsmittelwiedergewinnungszone als Sumpfprodukt erhaltenen selektiven Lösungsmittel erwärmt. Das selektive Lösungsmittel wird nach dem Wärmeaustausch in die extraktive Destilla-

2724365

tionszone zurückgeführt. Durch den Wärmeaustausch mit dem selektiven Lösungsmittel wird die Temperatur des Extraktes im allgemeinen um 5 bis 80, vorzugsweise 10 bis 70, insbesondere 15 bis 60°C erhöht.

Der erwärmte Extrakt wird danach durch Entspannungsverdampfung (Flashverdampfung) auf einen Druck entspannt, der mindestens dem Druck in der extraktiven Destillationszone, vorzugsweise mindestens dem Druck im unteren Drittel der extraktiven Destillationszone entspricht und höher liegt als der Druck in der nachgeschalteten Lösungsmittelwiedergewinnungszone. Maßgeblich für die Druckminderung ist, daß sich der sich bei der Entspannungsverdampfung bildende dampfförmige Anteil des Extraktes ohne Kompressionsstufe in die extraktive Destillationszone zurückführen läßt. Dementsprechend wird in der Entspannungsverdampfung in der Regel auf Drucke entspannt, die 0,05 bis 2,0, vorzugsweise 0,1 bis 1 bar über dem Druck an der Einführungsstelle des dampfförmigen Anteils des Extraktes in die extraktive Destillationszone liegen. Die Entspannungsverdampfung wird z.B. in einer Vorrichtung aus Druckminderungsventil und einem adiabatischen Verdampfer durchgeführt, wobei gegebenenfalls ein Phasenscheidegefäß zur besseren Trennung der sich bei der Entspannungsverdampfung ausbildenden dampfförmigen und flüssigen Phase nachgeschaltet wird.

Die Kombination von Wärmeaustauschzone für den Wärmeaustausch zwischen dem Extrakt aus der extraktiven Destillationszone und dem aus der Lösungsmittelwiedergewinnungszone rückgeführten selektiven Lösungsmittel mit der nachgeschalteten Entspannungsverdampfung kann in einer Stufe angewendet werden. Es ist jedoch auch möglich, mehr als eine, z.B. 2 bis 4, vorzugsweise 2 bis 3 solcher Kombinationen, zweckmäßig in Hintereinanderschaltung anzuwenden. Durch Anwendung von mehr als einer dieser Wärmeaustausch-/Entspannungsverdampfungsstufen und Rückführung der so erhaltenen Teilströme zu unterschiedlichen Zulaufstellen der extraktiven Destillationszone lassen sich die erforderliche

2724365

Trennleistung der extraktiven Destillation und die Abmessungen der extraktiven Destillationskolonne reduzieren. Es ist weiter möglich, zwischen der letzten Entspannungsverdampfungszone und der Lösungsmittelwiedergewinnungszone eine weitere Wärmeaustauschzone zwischenschalten.

Der sich in der bzw. den Entspannungsverdampfungszone bildende dampfförmige Anteil des Extraktes, der im allgemeinen 20 bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise 40 bis 70 Gewichtsprozent der Kohlenwasserstoffe im Extrakt beträgt, wird in die extraktive Destillationszone zurückgeführt. Im allgemeinen wird die rückgeführte dampfförmige Phase in das untere Drittel der extraktiven Destillationszone eingeleitet, vorzugsweise am Sumpf der extraktiven Destillationszone, z.B. an einem Punkt, der sich etwa in der Höhe des untersten Kolonnenbodens befindet. Bei einer stufenweisen Entspannungsverdampfung können die in den einzelnen Stufen erhaltenen dampfförmigen Anteile getrennt oder nach ihrer Vereinigung in die extraktive Destillationszone zurückgeführt werden.

Die nach der Entspannungsverdampfung verbleibende flüssige Phase des Extraktes aus der extraktiven Destillationszone wird einer Lösungsmittelwiedergewinnungszone zugeführt, die bei niedrigerem Druck als der Druck in der bzw. den Entspannungsverdampfungszone betrieben wird. Die Entspannung der verbleibenden flüssigen Extraktphase auf den niedrigeren Druck in der Lösungsmittelwiedergewinnungszone erfolgt zweckmäßig durch ein zwischengeschaltetes Druckminderungsventil. Im allgemeinen ist der Druck in der Lösungsmittelwiedergewinnungszone 0,1 bis 8, vorzugsweise 0,5 bis 7, insbesondere 1 bis 6 bar niedriger als der Druck in der bzw. den Entspannungsverdampfungszone. Die Lösungsmittelwiedergewinnungszone kann z.B. als Ausgaser oder als Lösungsmittelabstreifer bzw. als Kombination von Ausgaser und Lösungsmittelabstreifer betrieben werden. Der Lösungsmittelwiedergewinnungszone wird im allgemeinen Wärme zugeführt, beispielsweise über einen Aufkocher.

809848/0484

2724365

Das als Sumpfprodukt der Lösungsmittelwiedergewinnungszone erhaltene, von den Kohlenwasserstoffen befreite selektive Lösungsmittel wird über die Wärmeaustauschzone, in der der Wärmeaustausch mit dem Extrakt aus der extraktiven Destillationszone erfolgt, in die extraktive Destillationszone zurückgeführt.

Das aus der Lösungsmittelwiedergewinnungszone erhaltene, die Kohlenwasserstoffe enthaltende Produkt, welches im allgemeinen als Kopfstrom oder als Kopf- und Seitenstrom abgezogen wird, durchläuft teilweise oder gegebenenfalls ganz zunächst eine Kompressionsstufe und wird nach der Kompression der extraktiven Destillationszone zugeführt. In der Kompressionszone wird der Kohlenwasserstoffstrom, z.B. in einem Kompressor, auf einen Druck verdichtet, der mindestens dem Druck in der extraktiven Destillationszone entspricht. Im allgemeinen wird der Kohlenwasserstoffstrom auf Drucke verdichtet, die 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 1 bar über dem Druck an der Einführungsstelle des dampfförmigen Anteiles des Extraktes in die extraktive Destillationszone liegen.

In der Regel werden von dem aus der Lösungsmittelwiedergewinnungszone als Produkt erhaltenen Kohlenwasserstoffstrom bei teilweiser Rückführung 10 bis 70 Gewichtsprozent, vorzugsweise 15 bis 65 Gewichtsprozent, insbesondere 20 bis 60 Gewichtsprozent über die Kompressionszone in die extraktive Destillationszone zurückgeführt. Zweckmäßig wird der komprimierte Kohlenwasserstoffstrom gegebenenfalls nach Vereinigung mit dem aus der bzw. den Entspannungsverdampfungszone(n) rückgeführten dampfförmigen Anteil des Extraktes aus der extraktiven Destillationszone in das untere Drittel der extraktiven Destillationszone eingeleitet, vorteilhaft am Sumpf der extraktiven Destillationszone, z.B. an einem Punkt, der sich etwa in der Höhe des untersten Kolonnenbodens befindet.

Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Gewinnung von 1,3-Butadien aus  $C_4$ -Fraktionen besteht

2724365

darin, daß zunächst aus der  $C_4$ -Fraktion in einer ersten erfindungsgemäßen extraktiven Destillation ein Rohbutadien gewonnen wird, welches zweckmäßig aus der Lösungsmittelwiedergewinnungszone als Kopf- oder Seitenstrom abgezogen wird. Anschließend wird aus dem Rohbutadien in einer zweiten erfindungsgemäßen extraktiven Destillation ein Reinbutadien erhalten.

Fig. 1 ist ein schematisches Diagramm einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens. Ein  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch ( $C_4$ -Fraktion aus einer Äthylenanlage) wird durch Leitung 1 durch den Verdampfer 2 am Sumpf der Kolonne 3 in die aus den Kolonnen 3 und 5 gebildete extraktive Destillationszone eingeführt. Kolonnen 3 und 5 sind über die Leitungen 4 und 6 miteinander verbunden. Das selektive Lösungsmittel wird über Leitung 17 im oberen Teil von Kolonne 3 zugegeben. Durch Leitung 7 wird am Kopf der Kolonne 3 ein die gesättigten und einfach olefinisch ungesättigten  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe enthaltendes Raffinat abgezogen. Am Sumpf der Kolonne 5 wird durch Leitung 8 ein das selektive Lösungsmittel sowie 1,3-Butadien, Vinylacetylen, Äthylacetylen und 1,2-Butadien enthaltender Extrakt abgezogen. Der abgezogene Extrakt wird durch Flüssigkeitspumpe 9 auf einen höheren Druck gebracht als der Druck in der extraktiven Destillationszone und anschließend im Wärmaustauscher 10 im indirekten Wärmeaustausch mit dem aus dem Ausgaser 15 als Sumpfprodukt zurückerhaltenen selektiven Lösungsmittel erwärmt. Der erwärmte Extrakt wird anschließend durch Druckminderungsventil 11 geleitet und durch Entspannungsverdampfung auf einen Druck entspannt, der mindestens dem Druck in der extraktiven Destillationszone entspricht und höher liegt als der Druck im Ausgaser 15. Die im Phasenabscheidegefäß 12 nach der Entspannungsverdampfung erhaltene flüssige Phase des Extraktes wird über Leitung 13 durch Druckminderungsventil 14 in den Ausgaser 15 geleitet und dabei auf einen Druck entspannt, der niedriger liegt als der Druck in der Entspannungsverdampfungszone. Am Sumpf des Ausgasers 15, dem über Aufkocher 16 Wärme zugeführt wird, wird das im Ausgaser von den Kohlenwasserstoffen befreite selektive

809848/0484



Lösungsmittel abgezogen, welches durch Leitung 17 über den Wärmeaustauscher 10 und Verdampfer 2 auf den oberen Teil von Kolonne 3 zurückgeführt wird.

Aus dem Ausgaser 15 wird über Leitung 18 als Seitenstrom ein Teil der dem Ausgaser über Leitung 13 zugeführten Kohlenwasserstoffe als Rohbutadien abgezogen, welches als solches weiterverarbeitet werden kann oder zur Gewinnung von Reinbutadien einer weiteren Reinigungsoperation unterzogen werden kann. Vorzugsweise wird das Rohbutadien zur Gewinnung eines Reinbutadiens einer zweiten extraktiven Destillation gemäß der Erfindung unterworfen.

Am Kopf des Ausgasers 15 wird über Leitung 19 der verbleibende Teil der dem Ausgaser über Leitung 13 im selektiven Lösungsmittel zugeführten Kohlenwasserstoffe abgezogen, im Kompressor 20 verdichtet und nach der Verdichtung über Leitungen 21 und 23 nach Vereinigung mit dem aus dem Phasenscheidegefäß 12 über Leitung 22 abgezogenen, bei der Entspannungsverdampfung gebildeten dampfförmigen Teil des Extraktes in den unteren Teil von Kolonne 5 zurückgeführt.

Das nachstehende Beispiel dient der weiteren Erläuterung der Erfindung.

#### Beispiel

In einer großtechnischen Butadien-Gewinnungsanlage wurde ein  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch gemäß dem Fließbild von Figur 2 unter Verwendung von N-Methylpyrrolidon als selektivem Lösungsmittel aufgetrennt, wobei zwei Extraktivdestillationszonen hintereinandergeschaltet sind. Die erste Extraktivdestillationszone wird von Kolonne 29 sowie dem oberen verjüngten Kolonnen- teil 30 gebildet, während die zweite extraktive Destillationszone von der Kolonne 24 und dem unteren Kolonnenteil 31 gebildet wird. Das selektive Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon wird durch Leitung 27 im oberen Teil von Kolonne 21 und durch Leitung 28 im oberen Teil von Kolonne 24 zugegeben. Durch Leitung 1 wird

2724365

ein C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch der in Spalte 1 der Tabelle angegebenen Zusammensetzung in einer Menge von 13 785,19 kg/h durch Leitung 1 am Sumpf der Kolonne 21 eingeleitet.

Am Kopf der Kolonne 29 wird durch Leitung 7 ein Raffinat der in Spalte 2 der Tabelle angegebenen Zusammensetzung in einer Menge von 7 381,66 kg/h abgezogen.

Tabelle

	Spalte			
	1	2	3	4
Propan	0,03	0,056		
Propan	0,10	0,187		
Propadien	0,02	0,037		
Propin	0,15	0,003	0,327	0,089
n-Butan	3,1	5,789		
i-Butan	1,0	1,867		
Buten-1	14,0	26,145		
i-Buten	26,0	48,557	0,005	
Buten-2-trans	5,0	9,329	0,010	
Buten-2-cis	4,3	7,736	0,350	
Butadien-1,3	45,0	0,2	98,801	26,800
Butadien-1,2	0,2	-	0,333	3,574
Butin-1	0,2	-	0,009	14,082
Butanon	0,7	-	-	50,276
C <sub>5</sub> -Kohlenwasserstoffe	0,2	0,1	0,165	5,179

Am Kopf der Kolonne 24 wird durch Leitung 25 ein Reinbutadien der in Spalte 3 der Tabelle angegebenen Zusammensetzung in einer Menge von 6 211,59 kg/h erhalten. Das erhaltene Reinbutadien kann als solches weiterverarbeitet werden oder durch Destillation in ein Reinstbutadien übergeführt werden.

Aus dem Ausgaser 15 wird durch Leitung 26 ein die  $C_4$ -Acetylene enthaltender Kohlenwasserstoffstrom der in Spalte 4 der Tabelle angegebenen Zusammensetzung in einer Menge von 191,94 kg/h abgezogen.

Der Druck im Kolonnenteil 31 beträgt 5 bar. Der über Leitung 8 abgezogene Extrakt wird durch Flüssigkeitspumpe 9 auf einen Druck von 15 bar gebracht und anschließend im Wärmeaustauscher 10 von  $70^{\circ}\text{C}$  auf  $125^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Der erwärmte Extrakt wird anschließend durch Druckminderungsventil 11 geleitet und auf einen Druck etwas über 5 bar entspannt. Die im Phasenabscheidegefäß 12 nach der Entspannungsverdampfung erhaltene flüssige Phase des Extraktes wird über Leitung 13 durch Druckminderungsventil 14 in den Ausgaser 15 auf einen Druck von 1,5 bar entspannt.

Am Kopf des Ausgasers wird über Leitung 19 ein Kohlenwasserstoffstrom abgezogen, der nach Verdichtung im Kompressor 20 über Leitungen 21 und 23 nach Vereinigung mit dem aus dem Phasenscheidegefäß 12 über Leitung 22 abgezogenen dampfförmigen Teil des Extraktes in den unteren Teil des Kolonnenteils 31 zurückgeführt wird.

Die Leistung des sehr kleinen Kompressors beträgt 335 kW. Führt man dagegen die Butadiengewinnung entsprechend dem bekannten Verfahren durch, wird ein wesentlich größerer Kompressor mit der etwa dreifachen Kapazität benötigt, so daß der Verbrauch des Kompressors an elektrischer Energie um den Faktor 3 höher ist.

BASF Aktiengesellschaft

*he*

Zeichn.

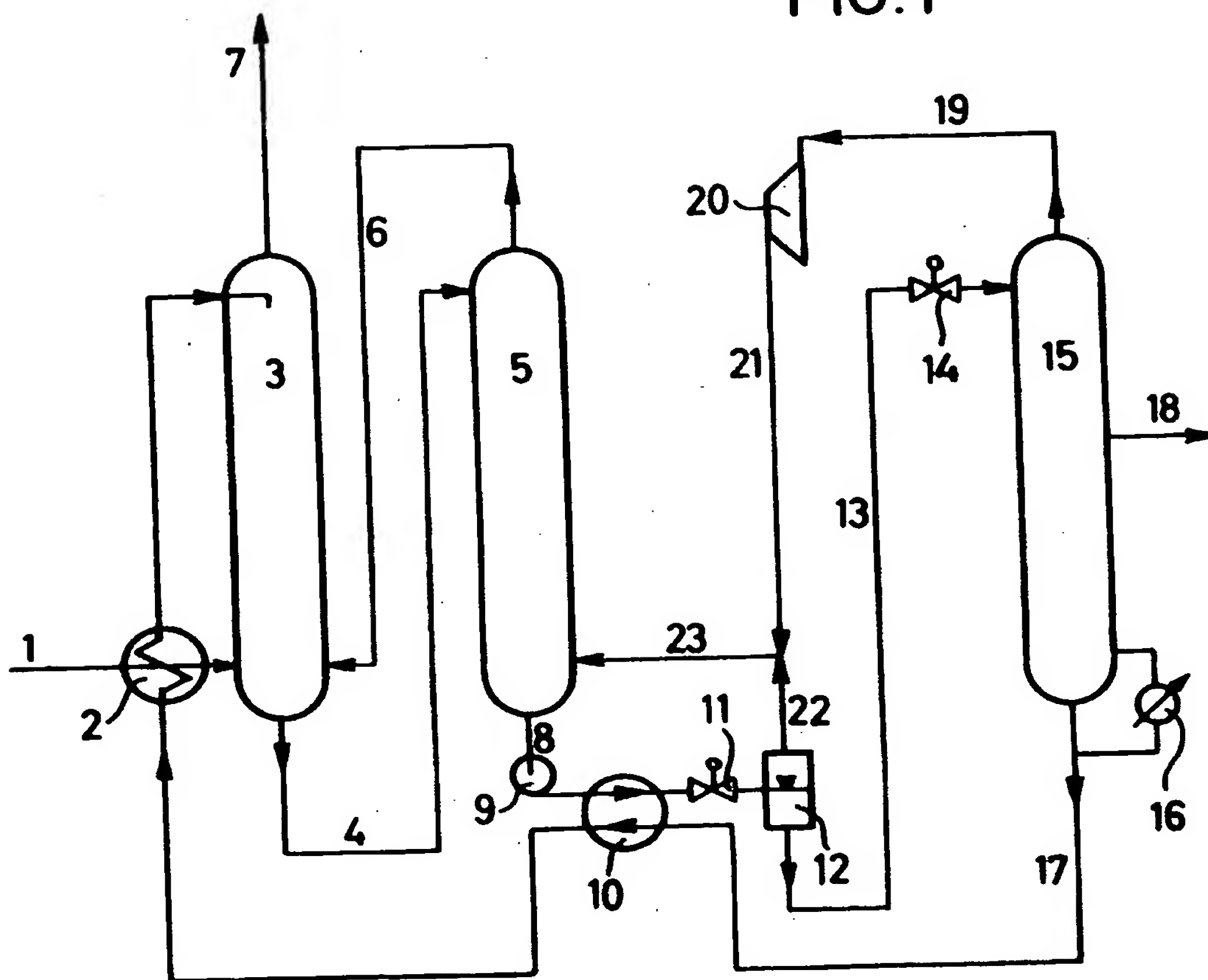
809848/0484

Nummer: 27 24 365  
 Int. Cl. 2: C 07 C 11/00  
 Anmeldetag: 28. Mai 1977  
 Offenlegungstag: 30. November 1978

-17-

2724365

FIG. 1



809848/0484

1/77

FIG. 2

